

**Еволюція процесів росту парафазних наноструктур телуриду свинцю**

Д.М. Фрейк\*, Я.П. Салій, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, Н.Я. Стефанів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, 76000, Івано-Франківськ, Україна*

(Одержано 05.11.2011, опубліковано online 08.05.2012)

На основі АСМ-зображення наноструктур PbTe/(111) BaF<sub>2</sub>, отриманих з парової фази одержано розподіл висот рельєфу поверхні. Показано, що він має асиметричний характер і апроксимується сумою трьох гауссіан. Встановлено, що залежність найбільш ймовірної висоти основної складової від температури осадження має активаційний характер, а величина енергії активації менша за енергію одного з дванадцяти зв'язків молекули з кристалом. Запропоновано механізми росту наноструктур. При цьому рельєф поверхні наноструктур адекватно моделюється методом кліткових автоматів.

**Ключові слова:** MS наноструктури, телурид свинцю, механізми росту, парафазні методи.

PACS numbers: 61.05.Cp, 68.37.Hk, 73.40.Lg, 79.61.G

**1. ВСТУП**

Халькогеніди свинцю, які відносяться до вузькощілинних напівпровідникових сполук, перспективні матеріали для виготовлення джерел і детекторів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру, а також термоелектричних пристроїв, що функціонують у середній області температур (200-500) °C [1-5]. Досягнуті успіхи у технології тонких плівок і наноструктур розкривають нові можливості їх використання через прояв квантово-розмірних ефектів [6]. При цьому на перший план виступають питання, пов'язані із механізмами зародження і росту, а також топологією наноструктур.

Для наноструктур на основі халькогенідів свинцю, отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії, встановлено, що процеси самоорганізації пов'язані із анізотропією пружної деформації, а їх формування здійснюється за механізмом Странскі-Крастанова, коли реалізується перехід двовимірної системи до тривимірних острівців [7-9]. При осадженні телуриду свинцю з парової фази методами гарячої стінки на свіжих сколах кристалів (111) BaF<sub>2</sub> при зміні температури у ростовій камері можна реалізувати різні механізми росту телуриду свинцю: тривимірні острівці (механізм Фольмера-Вебера), комбінований ріст двовимірного шару (механізм Франка-Ван-дер-Мерве) і тривимірних острівців [10]. При цьому зміна температурних режимів вирощування і осадженої маси сполуки впливають як на форму, так і на розміри наноструктур. Однак у згаданих роботах не аналізували енергетичні характеристики процесу формування наноструктур і не пропонувались способи моделювання їх росту.

У пропонованій статті, на основі апроксимації гауссіанами результатів досліджень атомно-силової мікроскопії (АСМ), визначено енергії активації процесів росту наноструктур PbTe/(111) BaF<sub>2</sub>, а також змодельовано їх рельєф поверхні.

**2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ РЕЗУЛЬТАТИ**

Нанокристалічні структури PbTe отримували осадженням у вакуумі на свіжі сколи (111) кристалів

BaF<sub>2</sub> пари, синтезованої сполуки. Експерименти проведені для різних температур випаровування наважки  $T_B = (650-800)$  °C, температури підкладок  $T_H = (50-250)$  °C та часу осадження  $\tau = 15, 30$  і  $60$  хв., яким визначалася товщина конденсату.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень топології поверхні одержано гістограми висот цієї поверхні.

Апроксимацію розподілу висоти  $z$  поверхні наноструктур розміром  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup> проводили сумою трьох гауссіан  $f$  типу:

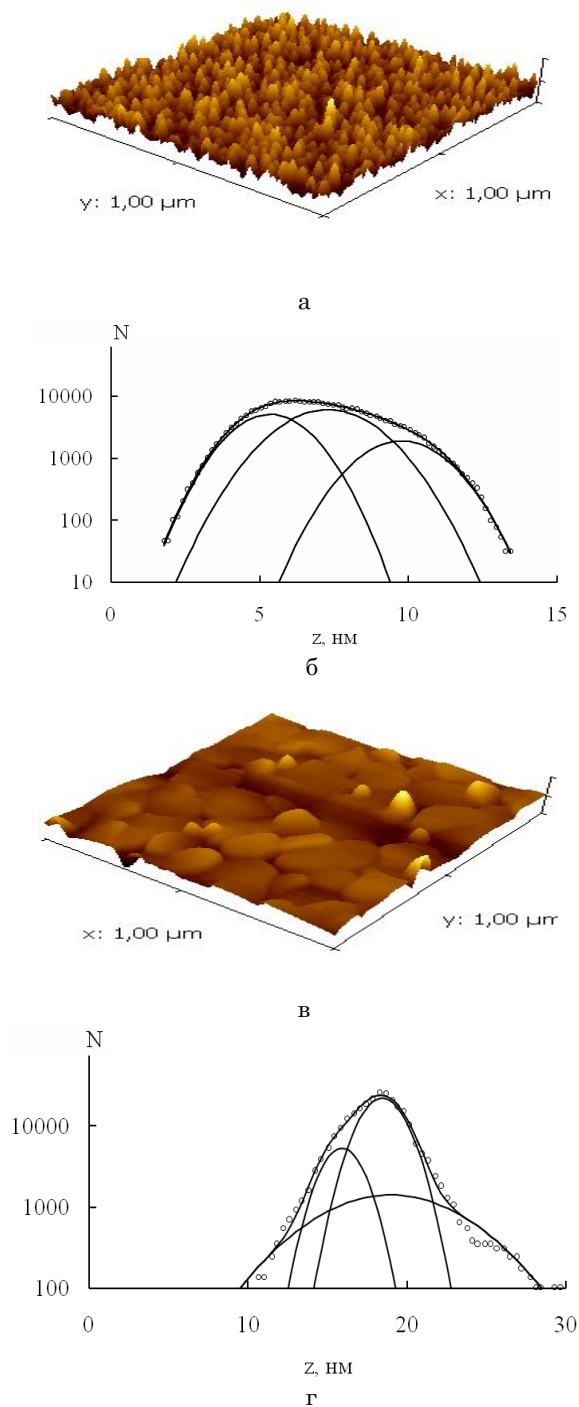
$$N = a_1 \cdot \exp\left[-\frac{(z-h_1)^2}{s_1^2}\right] + a_2 \cdot \exp\left[-\frac{(z-h_2)^2}{s_2^2}\right] + a_3 \cdot \exp\left[-\frac{(z-h_3)^2}{s_3^2}\right]. \quad (1)$$

Тут  $a_i$  – амплітудні значення розподілу висот, а  $h_i$  – найбільш ймовірні значення висот у гауссіанах відповідно,  $s_i$  – величини дисперсії розподілу висот.

Аналіз результатів АСМ досліджень вказує, що важливими технологічними факторами, які визначають механізм росту нанокристалів PbTe на сколах (111) BaF<sub>2</sub> при осадженні пари у відкритому вакуумі є температури випаровування (наважки)  $T_B$  і осадження (підкладки)  $T_H$ , а теж і сама маса конденсату (час осадження  $\tau$ ).

Загальною ознакою для вибраних нами технологічних факторів вирощування наноструктур є формування тривимірних зародків згідно механізму Фольмера-Вебера. При цьому домінують структури у вигляді пірамідальних тригранних утворень із переважанням вертикального або латерального росту у залежності від технологічних факторів вирощування (Рис. 1). Підвищення температури випаровування

\* freik@pu.if.ua



**Рис. 1** – АСМ-зображення (а, в) і розподіл висот (б, г) наноструктур PbTe на (111) BaF<sub>2</sub> для часу осадження  $\tau = 60$  хв. Температура випаровування  $T_a = 700$  °C, температура підкладки  $T_n = 200$  °C

наважки  $T_B$  обумовлює суттєве збільшення їх розмірів. Середня висота наноструктур змінюється від декількох нанометрів (3-4) нм при  $T_B = 650$  °C до декількох десятків (40-60) нм при  $T_B = 800$  °C за умов сталої температури підкладки ( $T_n = 50$  °C) та часу осадження ( $\tau = 30$  хв). Аналогічні результати отримані і для інших умов  $\tau = 15$  і 60 хв.

Температура  $T_n$  більш динамічно впливає на структурні характеристики конденсату. Так, зокрема

для всіх температур випаровування  $T_n = (650-800)$  °C виділяються чотири діапазони температур осадження: I –  $T_n = 20-50$  °C; II –  $T_n = (60-110)$  °C; III –  $T_n = (110-200)$  °C; IV –  $T_n = (210-250)$  °C. Якщо при низьких  $T_n$  (I режим) формуються пірамідальні структури (40-30) нм, то при наступному підвищенні температури осадження до  $T_n = 100$  °C (II режим) їх розміри значно зменшуються. При цих же температурах випаровування  $T_B = 650$  °C і часі осадження  $\tau = 60$  хв вони складають  $\sim 20$  нм і (2-5) нм відповідно. У третьому діапазоні температур підкладок має місце суттєво інший характер формування наноструктур – щільно упаковані «паркетоподібні» утворення розмірами (30-60) нм і незначною шорсткістю. При ще вищих температурах (IV режим) ростуть знову вертикальні стовпчасті пірамідальні структури із значною висотою (15-30) нм.

Збільшення маси конденсованої речовини (часу осадження), у загальному випадку, призводить до аналогічних змін як і температура осадження: має місце зміна топології поверхні, форми і розмірів нанокристалів (Рис. 1).

### 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз апроксимаційних гауссіан (Рис. 1б,г), показав, що один із піків має, як правило, велику дисперсію і є фоном для двох інших, його амплітудне значення не перевищувало 10% від максимальної амплітуди  $a_1$ , а  $h_3$  у загальному було найбільшим. Цьому розподілу відповідає рельєф з великим розкидом висот (Рис. 1в).

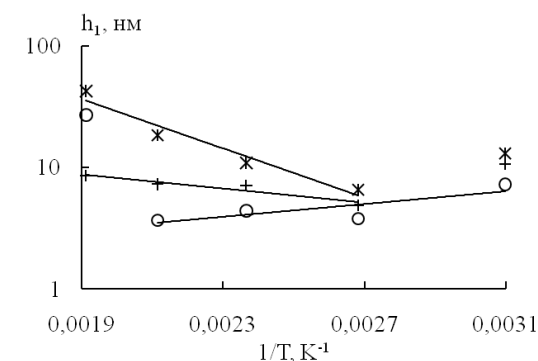
На Рис. 2 наведено залежності від температури осадження висот  $h_1$  і  $h_2$  відповідно. Висота  $h_1$  відповідає у розподілі пікові найбільшої амплітуди, а  $h_2$  – наступному за величиною, амплітуди складових розподілу впорядковані  $a_1 > a_2 > a_3$ . Якщо дисперсія основного піка мала, то йому відповідає достатньо гладка поверхня.

Експериментальні дані (Рис. 2) апроксимовано експоненційними залежностями виду

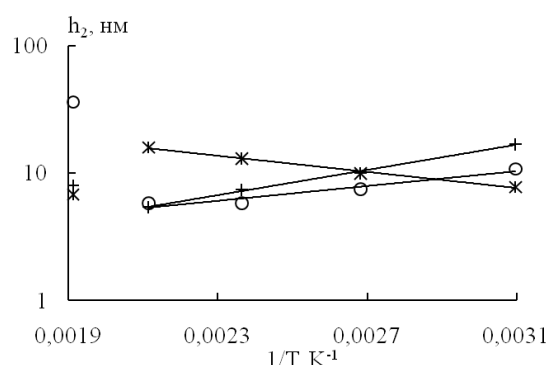
$$h = h_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

де  $E_a$  – енергії активації процесу формування піку висот  $h$ . Ці апроксимаційні залежності вкладаються в середньоквадратичне відхилення від найбільш ймовірного значення. Для часів росту 15, 30 і 60 хв.  $E_a$  набуває значень – 0.053, 0.059 і 0.203 еВ, а  $h_0$  – 0.96, 32 і 3200 нм. Одержане при апроксимації значення енергії для часу росту 60 хв. близьке до 0.194 еВ, яке рівне 1/12 енергії зв'язку молекули в твердому тілі.

Для часів росту 15, 30 і 60 хв. (Рис. 2б)  $E_a$  набуває значень – 0.058, – 0.098 і 0.063 еВ, а  $h_0$  – 1.3, 0.5 і 73 нм. Зазначимо, що для другого за амплітудою піка енергія активації для часу вирощування 15 хв. залишилася практично незмінною, а для часу 30 хв. – збільшувалася у два рази за величиною і змінювала знак на протилежний, а для часу 60 хв. – зменшує свою величину у  $\sim 3$  рази, тобто для часу 15 хв. обидві залежності з температурою йдуть паралельно, для 30 хв. хід залежностей протилежний, а для 60 хв. – співнапрямлений з нахилом, що різниться у 3 рази.



а



б

**Рис. 2** – Залежність найбільш ймовірної висоти основної  $h_1$ , (а) та другої  $h_2$ , (б) за амплітудою складової у розподілі висот нанотворень PbTe/(111) BaF<sub>2</sub> від температури для різних часів осадження  $\tau$ , хв: 15 (○); 30 (+); 60 (\*)

Відмінність температурних ходів найбільш ймовірних висот для різних часів осадження може свідчити про наявність як мінімум двох різних механізмів формування рельєфу поверхні, а відмінність темпера-

турних ходів для двох основних складових у розподілі висот про наявність двох характерних форм у рельєфі поверхні. Зауважимо, що на обох Рис. 2а,б є точки на краях температурного діапазону, що не вкладаються на залежність, проведена для більшості точок, що вказує на зміну домінуючого механізму формування поверхні в цьому температурному діапазоні при зміні температури осадження  $T_{II}$ .

У якості альтернативної апроксимації використувалася сума трьох пуассонівських розподілів, для яких є узгодженими дисперсія і математичне сподівання – вони рівні. Для такої апроксимації висоти вимірювалися в молекулярних шарах  $b$  у напрямку [111] –  $b = \sqrt{a/3} = 0.3725$  (нм), де  $a$  – стала ґратки. Виявилося, що такою сумою розподілів наявні набори даних апроксимуються погано.

Однак ідея представлення висот у безрозмірних одиницях привела до кількох висновків. Встановлено кореляційну залежність між середньоквадратичним відхиленням  $s$  і найбільш ймовірним значенням  $s \sim h^{1.25}$  для висот  $h$  більших за 10 нм, для менших висот –  $s \sim h$ . Слід також відмітити, що на всіх 15 проаналізованих розподілах (таблиця) серед основних піків зустрічаються піки з характерними висотами біля: 10 шарів – 4 рази, 20 шарів – 3 рази, 30 шарів – 3 рази, 15 шарів – 2 рази. Інші три висоти зустрічаються по одному разу.

Розподіли висот з великим відношенням  $h_1/s_1$  відповідають за гладкі поверхні – зрізані піраміди, а з малим за шорсткі – голчасті. На рисунках 1а,б і 2в,г представлено АСМ-зображення, що відповідають двом відношенням  $\sim 5$  і 16 відповідно. Рівномірний розподіл висот описує осадження і приєднання атома у довільному місці, при цьому утворюється високофрактальна поверхня. Нормальний розподіл відповідає за осадження в характерних місцях, які забезпечують достатню кількість зв'язків атома.

**Таблиця 1** – Положення максимуму  $h_1$  і середньоквадратичне відхилення  $s_1$  в мономолекулярних шарах для напрямку [111]  $h_1(s_1)$  для наноструктур PbTe/(111) BaF<sub>2</sub> за різних умов осадження

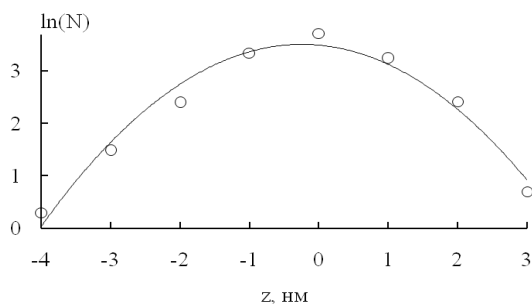
$T_{II}$ , °C	50	100	150	200	250
$t$ , хв					
15	21(7)	9(3)	12(3)	11(4)	72(11)
30	28(5)	12(3)	20(2)	14(3)	22(3)
60	29(9)	16(4)	30(8)	48(3)	113(21)

Зауважимо, що згідно теорії закладеної у роботах Освальда [12], Ліфшица і Сльозова [13] та Вагнера [14] (ЛІСВ) розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні кластерів – так званий вагнерівський [15]. Утворення хімічних зв'язків є електронним процесом, а класична дифузія – атомним активаційним з іншим часовим масштабом. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активацій обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою.

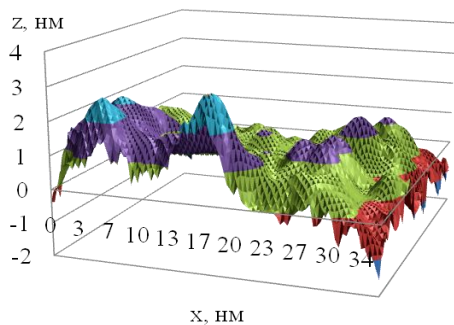
Виходячи із вищенаведених особливостей росту нанотворень можна припустити, що у нашому випад-

ку осадження телуриду свинцю конкурують дійсно два процеси одночасно – дифузійний і хімічна взаємодія. При цьому із збільшенням часу осадження  $\tau$  замінюючими стають електронні процеси, пов'язані із утворенням хімічних зв'язків – зростає енергія активації найбільш ймовірної висоти наноструктур основної за амплітудою складової гауссіану (Рис. 2а). Для різних часів осадження  $\tau$ , тобто розмірів і маси нанокристалітів, у дослідженому інтервалі температур підкладок  $T_{II}$  має місце зміна механізмів їх росту, на що вказує зміна кутового коефіцієнта нахилу прямих (Рис. 2).

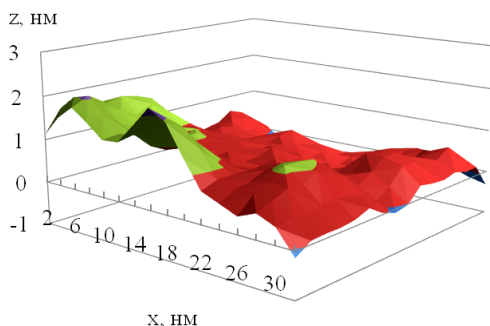
Поверхня наноструктури, осадження якої змодельовано методом кліткових автоматів і розподіл висот



а



б



в

**Рис. 3** – Нормальний розподіл висот (а) та поверхні змодельовані методом кліткових автоматів без прорідження (б) і проріджена (в) для узгодження із АСМ-зображенням

представлено на рисунку 3. Атоми осідали рівномірно, але кріпилися до поверхні поля розміром 100 на 100 клітинок за наявності хоча б одного з чотирьох бічних сусідів. Видно, що розподіл висот дійсно нормальний: по осі ординат представлено натуральний логарифм числа висот, а апроксимаційна крива є параболою (Рис .3).

Співставлення модельної і реальної поверхні свідчить про адекватність запропонованого механізму осадження наноструктури PbTe/(111) BaF<sub>2</sub> (Рис. 1а,в; 3в). Зауважимо, що з метою кращого співставлення модельної поверхні і її АСМ-зображення залишено одну із двадцяти п'яти точок.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Для аналізу АСМ-зображення запропоновано використовувати розподіл висот рельєфу поверхні.
2. Показано, що розподіл висот має асиметричний характер і добре апроксимується сумою трьох гаусіан.
3. Встановлено, що залежність найбільш ймовірної висоти основної складової від температури осадження має активаційний характер, а величина енергії активації менша за енергію одного з дванадцяти зв'язків молекули з кристалом.
4. Показано, що збільшення маси конденсату зумовлює домінування процесів росту наноструктур за рахунок утворення хімічних зв'язків.
5. Рельєф поверхні плівки адекватно моделюється методом кліткових автоматів.

Робота виконана при частковому фінансуванні в рамках наукових просторів Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (державний реєстраційний номер №0111U001766) та ДФФД України (державний реєстраційний номер №0110U07674).

### Эволюция процессов роста парафазных наноструктур теллурида свинца

Д.М. Фрейк, Я.П. Салий, И.М. Лищинский, В.В. Бачук, Н.Я. Стефанив

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, 76000, Ивано-Франковск, Украина

На основании АСМ-изображений наноструктур PbTe/(111) BaF<sub>2</sub>, полученных из паровой фазы получено распределение высот рельефа поверхности. Показано, что он имеет асимметричный характер и аппроксимируется суммой трех гауссиан. Установлено, что зависимость наиболее вероятной высоты основной составляющей от температуры осаждения имеет активационный характер, а величина энергии активации меньше энергии одной из двенадцати связей молекулы с кристаллом. Предложены механизмы роста наноструктур. При этом рельеф поверхности наноструктур адекватно моделируется методом клеточных автоматов.

**Ключевые слова:** наноструктуры, теллурид свинца, механизмы роста, парафазные методы.

## Evolution of Growth Processes of Paraphase Nanostructures of Lead Telluride

D.M. Freik, Ya.P. Saliy, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, N.Ya. Stefaniv

*Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

On the basis of AFM images of PbTe/(111) BaF<sub>2</sub> nanostructures obtained from the vapor phase, the distribution of the surface relief heights is derived. Shown, that it has an asymmetric nature and is approximated by the sum of three Gaussians. It was established that the dependence of the most probable height of the main component on the deposition temperature has an activation character, and magnitude of the activation energy is less than the energy of one of the twelve links of crystal molecules. The growth mechanisms of the nanostructures are proposed. The surface relief of nanostructures is adequately modeled by the cellular automata method.

**Keywords:** Nanostructures, Lead telluride, Growth mechanisms, Paraphase methods.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ю.Н. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (Москва: Наука: 1986).
2. Н.Х. Абрикосов, Х.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI* (Москва: Наука: 1975).
3. Н.Н. Берченко, К.И. Гейман, А.В. Матвеев, *Зарубежная электронная техника* **14**, 3 (1977).
4. Р.Р. Сизов, *Зарубежная электронная техника* **2**, 31 (1977).
5. В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів* (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
6. D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, V.M. Chobaniuk, R.I. Nykyrui, Yu.V. Lysiuk, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* **2(8)** 1, 41 (2011).
7. M. Pinczolits, G. Springholz, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **60**, 11524 (1999).
8. G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H.H. Kang, L. Salamanca Riba, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4669 (2000).
9. A. Raab, R.T. Lechner, G. Springholz, *Phys. Rev. B* **67**, 165321 (2003).
10. T.I. Sheremeta, I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko, *Functional materials* **14**, 86 (2007).
11. Д.М. Фрейк, П.М. Литвин, І.І. Чав'як, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, О.С. Криницький, *Фізика і хімія твердого тіла* **10**, 789 (2009).
12. W. Ostwald, *Js. Physics Chemistry* **34**, 495 (1900).
13. И.М. Лифшиц, В.В. Слѣзов, *ЖЭТФ* **35(2)**, 479 (1958).
14. C. Wagner, *Zs. Electrochem* **65**, 581 (1961).
15. Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк, *Фізика і хімія твердого тіла* **10**, 19 (2009).